

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-322153

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 5/18	CFD	9267-4F		
B 32 B 27/36		7016-4F		
C 08 K 9/04	KKG			
C 08 L 67/00				

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全6頁)

(21)出願番号	特願平5-136547	(71)出願人 000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成5年(1993)5月14日	(72)発明者 伊藤 勝也 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72)発明者 佐々木 靖 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72)発明者 多賀 敏 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(74)代理人 弁理士 安達 光雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 ポリエステルフィルム

(57)【要約】

【目的】 薄くても遮蔽性やフィルム強度、製膜性、生産性などの優れたフィルムを提供する。

【構成】 ポリエステルに該ポリエステルと非相溶の熱可塑性樹脂および無機粒子を混合押出したポリエステルフィルムにおいて無機粒子が該ポリエステルと非相溶の熱可塑性樹脂中に存在することを特徴とするポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルに該ポリエステルと非相溶の熱可塑性樹脂および無機粒子を混合押出したポリエステルフィルムにおいて無機粒子が該ポリエステルと非相溶の熱可塑性樹脂中に存在することを特徴とするポリエステルフィルム。

【請求項2】 内部に微細な空洞を多数含有し、平均空洞含有率が10体積%以上40体積%以下であることを特徴とする請求項1に記載のポリエステルフィルム。

【請求項3】 少なくとも1軸方向に配向することにより内部に微細な空洞を多数含有するポリエステル系フィルムにおいて表面から厚さ2μm以内に含まれる空洞含有率が8体積%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリエステルフィルム。

【請求項4】 請求項1～3のうちのいずれかのフィルム(A)の少なくとも片面に熱可塑性樹脂からなる層(B)を積層したことを特徴とするポリエステルフィルム。

【請求項5】 無機粒子の表面が芳香族または脂肪族高分子化合物で表面処理されていることを特徴とする請求項1～4のうちのいずれかのポリエステルフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、薄くても隠蔽性、描画性が良好で生産性、製膜性に優れたポリエステルフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 合成樹脂を主原料とした紙代替物である合成紙は、天然紙に比べて、耐水性、吸湿寸法安定性、表面安定性、印刷の光沢性と鮮明性、機械的強度などに優れている。近年、これらの長所を活かした用途展開が進められている。

【0003】 ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどを主原料とした紙と類似した機能を有するフィルムを得る方法として、微細な空洞をフィルム内部に大量に含有させる方法には、フィルム自体を軽量化できる点や適度な柔軟性を付与でき、鮮明な印刷や転写が可能になるという利点がある。

【0004】 微細な空洞をフィルム内部に生成させる方法として、従来たとえば、ポリエステルと相溶しないポリマーを押出機で溶融混練し、ポリエステル中に該ポリマーを微粒子に分散させたシートを得て更に該シートを延伸することによって微粒子の周囲に空洞を発生させる方法が提案されている。

【0005】 これまでの空洞含有フィルムは、薄くなるにつれ隠蔽性やフィルム強度といった特性や製膜性などが悪化することが問題であった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記の欠点を解消した薄くても隠蔽性やフィルム強度、製膜性、生

産性などに優れたフィルムを提供せんとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、ポリエステルに該ポリエステルと非相溶の熱可塑性樹脂および無機粒子を混合押出したポリエステルフィルムにおいて無機粒子が該ポリエステルと非相溶の熱可塑性樹脂中に存在することを特徴とするポリエステルフィルムに関する。

10 【0008】 本発明におけるポリエステルとは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸のごとき芳香族ジカルボン酸又はそのエステルとエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールのごときグリコールとを重縮合させて製造されるポリエステルである。これらのポリエステルは芳香族ジカルボン酸とグリコールとを直接反応させてから、または芳香族ジカルボン酸のアルキルエステルとグリコールとをエステル交換反応させた後重縮合させるか、あるいは芳香族ジカルボン酸のジグリコールエステルを重縮合させるなどの方法によって製造しうる。かかるポリエステルの代表例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンブチレンテレフタレートあるいはポリエチレン-2,6-ナフタレートなどが挙げられる。このポリエステルはホモポリマーであってもよく、第三成分を共重合したものであっても良い。いずれにしても本発明においては、エチレンテレフタレート単位、ブチレンテレフタレート単位あるいはエチレン-2,6-ナフタレート単位が70モル%以上、好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上であるポリエステルが好ましい。

20 【0009】 本発明に用いられるポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂は、上記したポリエステルに非相溶性のものでなければならない。具体的には、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂などがあげられる。特にポリスチレン系樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂が好ましい。

30 【0010】 本発明の該ポリエステルと該ポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂を混合した重合体混合物は、たとえば、各樹脂のチップを混合し押出機内で溶融混練した後、押出して固化する方法や、あらかじめ混練機によって両樹脂を混練したものを更に押出機より溶融押出して固化する方法や、ポリエステルの重合工程においてポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂を添加し、かくはん分散して得たチップを溶融押出して固化する方法などによっても得られる。固化して得られた重合体(未延伸シート)は通常、無配向もしくは弱い配向状態のものである。また、ポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂はポリエステル中に、球状もしくは楕円球状、もしくは

糸状など様々な形状で分散した形態をとつて存在する。

【0011】本発明において特に重要な点は、無機粒子の含有方法にある。通常プラスティックフィルムに隠蔽性を付与する、つまり光線透過率を下げる手段としては、内部の空洞を多数発現させる、フィルムの表層に顔料、染料を塗布する、内部に無機粒子を多数含有させるなどの方法がある。しかし、隠蔽性をより向上させるために空洞や無機粒子の含有量をより増加させると、フィルムの強度低下や製膜性が不安定になるといったことが問題となる。また顔料の塗布量を増加させると、顔料の脱落といったことが問題となる。そこでこれらの問題が生じないように隠蔽性を向上させる方法として本発明では無機粒子をフィルム内部の特定の場所に集中して添加させる方法をとるのである。

【0012】通常の空洞含有ポリエステルフィルムの場合、添加した二酸化チタンや炭酸カルシウム、二酸化珪素、硫酸バリウムなどの無機粒子はすべてマトリクスであるポリエステル中に存在し、ポリスチレンやポリプロピレン、ポリメチルペンテンといった空洞発現剤中には存在しない。そのため無機粒子の添加量を増加させるとポリエステルと無機粒子の間に生じる界面が増加し、フィルムの引っ張り強度や製膜性の低下といったことが起こりやすくなる。これは厚さ30μm以下のフィルムでは特に顕著に生じる問題である。

【0013】よってこれらを解決する手段の一つとして無機粒子の表面をアルミニウムや珪素、亜鉛などを含む無機物で処理しポリエステルとの親和性を上げる方法や積層フィルムにおいてその表層に多量に添加する方法がこれまで提案されている。しかしこれらの方法では、厚さ30μm以下で光線透過率30%以下を達成するほど無機粒子を多量に含有し、かつフィルム強度、表面強度や製膜性を維持することは不可能である。それは無機粒子の表面エネルギーが高いため、空洞発現剤よりも表面エネルギーの高いポリエステルとの親和性が高いためである。

【0014】そこで本発明では、隠蔽性を向上させるために無機粒子の添加量を増加させ、無機粒子を全てポリエステル中に均一に分散させるのではなく、増加させた無機粒子を空洞や空洞発現剤の回り、好ましくは空洞発現剤中に存在させる方式をとるのである。これにより無機粒子の含有量を増加させてもポリエステルとの界面が増加しないため、フィルム強度、製膜性などの問題がなくなる。これを実現するためには通常用いられている二酸化チタンや炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの無機粒子の表面を撥水化処理を施し表面エネルギーを下げることにより、無機粒子と空洞発現剤の親和性をポリエステルのそれよりも向上させる。その処理剤としてはシリコン系樹脂、シロキサン系樹脂、フッ素系樹脂、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤が挙げられ、より好ましくは芳香族または脂肪族からなる高分子

10 【0015】また無機粒子を含むポリエステルフィルムの生産後、それを含まないポリエステルフィルムに切り替える際にはポリエステルを放流して、押出機内部を洗浄する必要がある。その際にこのように空洞発現剤中に無機粒子を含有することにより、通常のポリエステル中に無機粒子が含まれている場合よりも押出機の洗浄時間が短くなる効果も上がることがわかった。

20 【0016】本発明においては、このように空洞発現剤中に存在させる無機粒子は二酸化チタン、二酸化珪素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、カオリין、タルクなどがあげられるが特に限定されるものではない。

30 【0017】本発明の該ポリエステルと該ポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂を混合した重合体混合物は、たとえば、各樹脂のチップを混合し押出機内で溶融混練した後、押出して固化する方法や、あらかじめ混練機によって両樹脂を混練したものを更に押出機より溶融押出して固化する方法や、ポリエステルの重合工程においてポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂を添加し、かくはん分散して得たチップを溶融押出して固化する方法などによって得られる。

【0018】該重合体混合物には、用途に応じて着色剤、耐光剤、蛍光剤、帯電防止剤などを添加することも可能である。

40 【0019】得られた重合体混合物は、更に速度差をもったロール間での延伸（ロール延伸）やクリップに把持して拡げていくことによる延伸（テンター延伸）や空気圧によって拡げることによる延伸（インフレーション延伸）などによって少なくとも1軸に配向処理する。配向処理することにより、ポリエステルと空洞発現剤の界面で剥離が起り空洞が発現する。

【0020】したがってポリエステルに混合させる該ポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂の量は、目的とする空洞の量によって異なるが、重合体混合物全体に対して3重量%～40重量%、好ましくは8重量%～20重量%である。3重量%未満では、空洞の生成量を多くすることに限界があり、目的の柔軟性や軽量性や描画性が得られない。逆に、40重量%以上では、ポリエステルフィルムの持つ耐熱性や強度が著しく損なわれる。

50 【0021】該重合体混合物を配向処理する条件は、空

化合物で表面処理したものが挙げられ、具体的にはポリビニルピリジンなどのように無機粒子と空洞発現剤を有機的に結合するものが好ましい。だがこれに限定されるものではない。さらにこのように処理した無機粒子を空洞発現剤と予備混練したマスターバッチペレットとして使用することにより効果的となる。予備混練をしない場合は、表面処理を行っても無機粒子は全てポリエステル中に存在するため、本発明の目的は達することができない。

洞の生成と密接に関係する。したがって本目的を達成するための条件はたとえば、もっとも一般的に行われている逐次2軸延伸工程を例に挙げると、該重合体混合物の連続シートを長手方向にロール延伸した後に、幅方向にテンター延伸する逐次2軸延伸法の場合以下のようになる。ロール延伸においては多数の空洞を発生させるため温度をポリエステルの2軸延伸温度+30℃以下、倍率を1.2~5倍とするのが好ましい。テンター延伸においては破断せずに安定製膜するため温度を100~140℃、倍率を1.2~5倍とするのが好ましい。延伸後の熱処理条件を以下に述べる方法で実施することが望ましい。熱処理は延伸終了後、200℃以上、好ましくは220℃以上、さらに好ましくは230℃以上で行わなくてはならない。また、このときに3~8%緩和させながら熱固定を行わなくてはならない。200℃未満または3%未満では150℃の熱収縮率が2%未満、好ましくは1.7%未満、さらに好ましくは1.5%未満の空洞含有フィルムは得られない。

【0022】かくして得られた空洞含有ポリエステル系フィルムは、A層の表面から深さ2μmまでの層に含まれる空洞含有率が8体積%以下であり、かつ全体層の平均空洞率が10体積%以上であることが好ましい。

【0023】A層の表面から深さ2μmまでの表層に含まれる空洞が8体積%より多い場合は、特に表面強度の良好なものが得られない。また空洞率が8体積%以下であるA層の表層部の厚みが2μmよりも薄い場合も特に表面強度の良好なものが得られない。従って本発明では、中央部より空洞の少ないA層の表層部分は、深さが2μm以上であり、そこに含まれる空洞含有率は8体積%以下であることが好ましい。さらに全体層としては、空洞の平均含有率が10体積%以上であることが好ましい。全体層の平均空洞率が10体積%より少い場合は空洞含有ポリエステル系フィルム特有の柔軟性が不十分となり、また描画性、クッション性も不足する。

【0024】全体の平均空洞率は、40体積%以下、好ましくは30体積%以下が好適であり、平均空洞率が40体積%以上の空洞含有フィルムはそれ自体延伸工程での破断が多発するため製造しにくく、できたフィルムも表面の強度や引っ張り強度などが不十分となり好ましくない。

【0025】本発明のフィルムは印刷などの後加工を考慮すると破断強度は、縦横とも、11kg/mm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。

【0026】本発明のフィルムは光線透過率が好ましくは30%以下、さらに好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下、特により好ましくは17%以下である。30%を越えると裏が透けて見えるためである。特にこのことは30μm以下の薄いものにおいていえることだが、それ以上の厚みのものでも構わない。

【0027】本発明においては、表層と中心層を積層し 50

たいわゆる複合フィルムとしても構わない。その方法は特に限定されるものではない。しかし生産性を考慮すると、表層と中心層の原料は別々の押出機から押出し、一つのダイスに導き未延伸シートを得た後、少なくとも1軸に配向させる、いわゆる共押出法による積層がもっとも好ましい。この場合B層に設ける熱可塑性樹脂は特に限定されるものではなく具体的には、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂などがあげられる。しかし、本発明においてはポリエステル系樹脂が好ましい。また、必要に応じて無機粒子を含有しても構わない。B層の厚みは1μm以上7μm以下が好ましい。1μm以下では表面強度が不良になり、また7μmを越えると重ね書き性が不良になる。

【0028】さらにフィルム表面に塗布層を設けることによって、インキやコーティング剤などの塗れ性や接着性が改良される。該塗布層を構成する化合物としては、ポリエステル系樹脂が好ましいが、この他にも、ポリウレタン樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、アクリル系樹脂などの通常のポリエステルフィルムの接着性を向上させる手段として開示させている化合物が適用可能である。また塗布層を設ける方法としては、グラビアコート方式、キスコート方式、ディップ方式、スプレイコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、ブレードコート方式、リバースロールコート方式など通常用いられている方法が適用できる。塗布する段階としては、配向処理を行う前の混合重合体物表面にあらかじめ塗布する方法、1軸方向に配向した空洞含有フィルム表面に塗布し、それを更に直角方向に配向させる方法、配向処理の終了したフィルム表面に塗布する方法などのいずれの方法も可能である。

【0029】かくして得られたフィルムは、特に薄くしても隠蔽性が良好で腰が強く表面強度やへき開に対する強度が優れているため、本発明の空洞含有ポリエステル系フィルムを基材として用いた場合、ラベル、ポスター、カード、記録用紙、包装材料、ビデオプリンター受像紙、バーコードラベル、バーコードプリンター受像紙、感熱記録紙、地図、無塵紙、表示板、白板、電子白板、印画紙、化粧紙、壁紙、紙幣、離型紙、折り紙、カレンダー、磁気カード、トレーシング紙、伝票、配送伝票、感圧記録紙、複写用紙、臨床検査紙、パラボラアンテナ反射板などに用いることができる。

【0030】

【実施例】次に本発明の実施例を示す。

1) ポリエステルの固有粘度

ポリエステルをフェノール(6重量部)とテトラクロロエタン(4重量部)の混合溶媒に溶解し、30℃で測定した。

2) ポリスチレン系樹脂のメルトフローインデックス

JIS-K7210に準じて200℃、荷重5kgで測

定した。

3) 密度

フィルムを  $5.00\text{ cm} \times 5.00\text{ cm}$  の正方形に正確に切り出し、その厚みを 50 点測定し平均厚みを  $t \mu\text{m}$  とし、その重さを  $0.1\text{ mg}$  まで測定し  $w\text{ g}$  とし、下式によって計算した。

$$\text{見かけ比重} (-) = w / 5 \times 5 \times t \times 10000$$

4) フィルムの平均空洞率

下式によって計算した。

$$\text{空洞含有率 (体積\%)} = 100 \times (1 - \text{真比重積} / \text{身かけ比容積})$$

ただし、

$$\text{真比重積} = x_1/d_1 + x_2/d_2 + x_3/d_3 + \dots + x_i/d_i + \dots$$

$$\text{見かけ比容積} = 1 / \text{フィルムの見かけ比重}$$

上式における  $x_i$  は  $i$  成分の重量分率、 $d_i$  は  $i$  成分の真比重を表す。実施例中の計算において用いた真比重の値は、ポリエチレンテレフタレート 1.40、一般用ポリスチレン 1.05、ポリプロピレン 0.92、ルチル型二酸化チタン 4.2 を用いた。

5) 空洞含有フィルムの表層の空洞率

フィルムの断面の表層附近を走査型電子顕微鏡で写真撮影した後、表層から深さ  $3 \mu\text{m}$  までの領域の空洞をトレーシングフィルムにトレースし塗りつぶした図を画像解析装置で画像処理を行い、空洞率を面積率で求め、この値をそのまま体積%とし表示した。

・ 使用した走査型電子顕微鏡

日立製作所製 S-510型の走査型電子顕微鏡

・ 使用した画像解析処理装置

ルーゼックス IID (ニレコ株式会社)

6) 光線透過率

JIS-K 6714 に準じ、ポイック積分球式 H. T. R メーター (日本精密光学製) を用い、フィルムの光線透過率を測定した。この値が小さいほど隠蔽性が高い。

7) 表面剥離強度

セロテープ (18 mm 幅、ニチバン製) を用い、セロテープ剥離テストにより表面剥離強度を評価した。剥離角は空洞含有フィルムを平面に保ち約 150 度方向で行った。剥離された空洞含有フィルムの面積より、以下のように差別化した。

クラス 5 . . . 全体が剥離した

クラス 4 . . . ほとんど剥離した

クラス 3 . . . 半分程度、剥離した

クラス 2 . . . ほとんど剥離しない

クラス 1 . . . まったく剥離しない

8) フィルムの引っ張り強度

JIS-C 2318 に基づき行った。

9) 二酸化チタンの存在場所の確認

日立製作所製 S-510型の走査型電子顕微鏡を用いて、フィルムの断面方向の写真を 3000 倍で撮影し行

った。

【0031】実施例 1

(二酸化チタンの表面処理) ルチル型二酸化チタン (富士チタン製 TR-700) をトルエン中で  $50^\circ\text{C}$  24 時間攪拌し、ろ過した後十分乾燥した。その後  $10 \mu\text{g} / \text{cc}$  の濃度にポリビニルピリジンのトルエン溶液を調整し、溶液  $100\text{ g}$  あたり先ほどの二酸化チタンを  $10\text{ g}$  入れ、 $50^\circ\text{C}$  で 12 時間攪拌し、ろ過した後十分乾燥することにより行った。二酸化チタン表面にポリビニルピリジンが付着したことは、テトラヒドロフラン中での UV 吸収スペクトルの測定において、特徴的なピークである  $254\text{ nm}$  のピークが処理前後において減少したことにより確認した。

(フィルムの製膜) まずメルトフローインデックス 2.0 g / 10 分一般用ポリスチレンと、前述したルチル型二酸化チタンとを重量比 1 : 1 で 2 軸スクリュー押出機を用いて、 $240^\circ\text{C}$  で予備混練しマスター パッチペレット I を作製した。次に固有粘度 0.62 のポリエチレンテレフタレート樹脂とルチル型二酸化チタン (富士チタン製 TR-700) を処理せずに重量比 9.5 : 5 で同様にマスター パッチペレット II を作製した。このマスター パッチペレット I とポリエチレンテレフタレートとを重量比 2.6 : 7.4 で混合したものを A 層の原料とし、マスター パッチペレット II を B 層の原料として、各々別の 2 軸スクリュー押出機で T ダイスより  $290^\circ\text{C}$  で溶融押し出し、静電気的に冷却回転ロールに密着固化し、各層がそれぞれ  $B/A/B = 30/190/30 \mu\text{m}$  の重合体混合物の未延伸シートを得た。この時、T ダイスリット間隔は  $0.5\text{ mm}$  で、その部分での重合体混合物の溶融物の平均流速は  $8.8\text{ m/s}$  であった。引き続き該未延伸シートをロール延伸機で  $83^\circ\text{C}$  で 3.5 倍縦延伸を行い、引き続きテンターで  $140^\circ\text{C}$  で 3.5 倍横延伸したあと  $235^\circ\text{C}$  で 4% 緩和させながら熱処理し、内部に多数の空洞を含有するポリエステルフィルムを得た。厚みは  $B/A/B = 3/19/3 \mu\text{m}$  であった。得られたフィルムの A 層の表層部の空洞率は 2 体積%、全体は 2.1 体積% であった。また空洞の少ない部分は表層から約  $3 \mu\text{m}$  の深さまで存在していた。本実施例で得られた空洞含有フィルムは表面強度はクラス 1 であった。なお、本実施例の重合体混合物の未延伸シートの断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、中央部のポリスチレンの分散粒子径は平均  $5.0 \mu\text{m}$  であるのに対し、表層附近分散粒子径は平均  $0.7 \mu\text{m}$  であった。見かけ比重は 1.15、A 層の表層部の空洞率は 2 体積%、全体の平均空洞率は 2.1 体積%、光線透過率は 1.5%、厚さ  $25 \mu\text{m}$ 、フィルムの縦、横方向の引っ張り強度はそれぞれ  $14\text{ kg/mm}^2$ 、表面強度はクラス 1 であった。得られたフィルムは二酸化チタンがポリエステル中のみならず空洞発現剤であるポリスチレン中にも多数含有されていた。

## 【0032】比較例 1

ルチル型二酸化チタンを酸化アルミニウム処理したもの用いた以外は実施例1と全く同様の方法において製膜を実施した。

## 【0033】比較例 2

マスター・バッチペレットIを作製せずに直接押出機内に投入した以外は実施例1と全く同様の方法において、製膜を実施した。比較例1, 2は実施例1と異なり、含有した二酸化チタンはすべてポリエチレン中に存在したため破断が多発しフィルムは得られなかった。

## 【0034】実施例 2

実施例1と全く同様の方法において厚さ $100\mu\text{m}$ (B/A/B=12/76/12)のフィルムを得た。見かけ比重は1.15、A層の表層部の空洞率は2体積%、全体の平均空洞率は21体積%、光線透過率は5%、フ\*

\* イルムの縦、横方向の引っ張り強度はそれぞれ $16\text{kg}/\text{mm}^2$ 、表面強度はクラス1であった。得られたフィルムは二酸化チタンがポリエチレン中のみならず空洞発現剤であるポリスチレン中にも多数含有されていた。

## 【0035】

【発明の効果】本発明の空洞含有ポリエチレンフィルムは、従来のポリスチレンやポリオレフィンを空洞発現剤として用いて得られる空洞含有ポリエチレンフィルムと同様に、軽量性、柔軟性、艶消し性、描画性などを有していると共に、従来のフィルムに比べ、薄くても隠蔽性が高いという効果がある。従って本発明の空洞含有ポリエチレンフィルムはラベル、ポスター、記録紙、包装用材料、感熱記録材、印画紙などのきわめて広い分野で使用できる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年6月24日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0031】実施例 1

(二酸化チタンの表面処理)ルチル型二酸化チタン(富士チタン製TR-700)をトルエン中で50°C24時間攪拌し、ろ過した後十分乾燥した。その後 $10\mu\text{g}/\text{cc}$ の濃度にポリビニルピリジンのトルエン溶液を調整し、溶液 $100\text{g}$ あたり先ほどの二酸化チタンを $10\text{g}$ 入れ、50°Cで12時間攪拌し、ろ過した後十分乾燥することにより行った。二酸化チタン表面にポリビニルピリジンが付着したことは、テトラヒドロフラン中でのUV吸収スペクトルの測定において、特徴的なピークである $254\text{nm}$ のピークが処理前後において減少したことにより確認した。

(フィルムの製膜)まずメルトフローインデックス2.0g/10分一般用ポリスチレンと、前述したルチル型二酸化チタンとを重量比1:1で2軸スクリュー押出機を用いて、240°Cで予備混練しマスター・バッチペレットIを作製した。次に固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレート樹脂とルチル型二酸化チタン(富士チタン製TR-700)を処理せずに重量比95:5で同様にマスター・バッチペレットIを作製した。このマスター・バッチペレットIとポリエチレンテレフタレートとを重量比26:74で混合したものをA層の原料とし、マ

スター・バッチペレットIIをB層の原料として、各々別の2軸スクリュー押出機でT-ダイスより290°Cで溶融押出し、静電気的に冷却回転ロールに密着固化し、各層がそれぞれB/A/B=30/190/30μmの重合体混合物の未延伸シートを得た。この時、T-ダイスリット間隔は0.5mmで、その部分での重合体混合物の溶融物の平均流速は8.8m/秒であった。引き続き該未延伸シートをロール延伸機で83°Cで3.5倍縦延伸を行い、引き続きテンダーで140°Cで3.5倍横延伸したあと235°Cで4%緩和させながら熱処理し、内部に多数の空洞を含有するポリエチレンフィルムを得た。厚みはB/A/B=3/19/3μmであった。得られたフィルムのA層の表層部の空洞率は2体積%、全体は21体積%であった。また空洞の少ない部分は表層から約 $2\mu\text{m}$ の深さまで存在していた。本実施例で得られた空洞含有フィルムは表面強度はクラス1であった。なお、本実施例の重合体混合物の未延伸シートの断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、中央部のポリスチレンの分散粒子径は平均 $5.0\mu\text{m}$ であるのに対し、表層付近分散粒子径は平均 $0.7\mu\text{m}$ であった。見かけ比重は1.15、A層の表層部の空洞率は2体積%、全体の平均空洞率は21体積%、光線透過率は15%、厚さ $25\mu\text{m}$ 、フィルムの縦、横方向の引っ張り強度はそれぞれ $14\text{kg}/\text{mm}^2$ 、表面強度はクラス1であった。得られたフィルムは二酸化チタンがポリエチレン中のみならず空洞発現剤であるポリスチレン中にも多数含有されていた。